ÜBER DIE

CONDENSATION

DER

DREI NITROBENZALDEHYDE

MIT

ACETYLACETON.

INAUGURAL-DISSERTATION

EINER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT DER UNIVERSITÄT ZU BASEL

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

VON

FRIEDRICH POLLÁK

(AUS BUDAPEST).

BUDAPEST,

HAUPTSTÄDTISCHE DRUCKEREI ACTIENGESELLSCHAFT

1895.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0020

ÜBER DIE

CONDENSATION

DER

DREI NITROBENZALDEHYDE

MIT

ACETYLACETON.

INAUGURAL-DISSERTATION

EINER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT DER UNIVERSITÄT ZU BASEL

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

VON

FRIEDRICH POLLÁK

(AUS BUDAPEST).

BUDAPEST,

HAUPTSTÄDTISCHE DRUCKEREI ACTIENGESELLSCHAFT

1895.

SEINEN TEUREN ELTERN

ALS KLEINES ZEICHEN SEINER LIEBE

UND DANKBARKEIT

GEWIDMET VOM

VERFASSER.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Geheimen Hofraths Professor Dr. C. Engler im chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Karlsruhe ausgeführt.

Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer meinen innigsten Dank auszusprechen für die gütigen Rathschläge, die er mir bei meiner Arbeit zutheil werden liess und für das Entgegenkommen, das er mir allezeit bewiesen hat.

Gleichzeitig ist es mir eine willkommene Pflicht, Herrn Professor Dr. P. Friedländer und Herrn Professor Dr. Dieckhoff für ihre freundlichen Hilfeleistungen während meiner Studienzeit bestens zu danken.

Einleitung.

Der Entdeckung, dass zwei Kohlenstoffverbindungen unter Wasseraustritt zu einem neuen Körper zusammentreten können, haben wir die Auffindung einer Reihe der wichtigsten Verbindungen zu verdanken. Es sei hier erinnert an die Hofmann'sche Synthese[1]) aromatischer Amine:

$$C_6H_5 . NH_2 . HCl + CH_3 . OH = C_6H_5 . NH . CH_3 . HCl + H_2O$$

mit der Nebenreaktion:

$$C_6H_5 . NH_2 . HCl + CH_3 . OH = C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ NH_2 \end{matrix} . HCl + H_2O$$

des weiteren an die ungemein fruchtbare Synthese aromatischer Säuren durch Addition von Säuren an Aldehyde[2]) (Perkin'sche Reaktion), wie z. B.

$$C_6H_5 . CHO + CH_3 . COOH = C_6H_5 . CH = CH . COOH + H_2O$$

Zu diesem Reaktionsgebiet gehört die Darstellung von Pyridinbasen durch Einwirkung von Aldehyden auf Aldehydammoniake,[3]) die Synthese des Leukomalachitgrüns und seiner Derivate von O. Fischer[4]) durch

[1]) Berichte 9, 1295; 13,1730; 7,527.

[2]) Jahresberichte Fortschr. d. Chemie 1877, 789—792.

[3]) Baeyer, Annalen der Chemie 155, 284, Dürrkopf Ber. 20, 444.

[4]) Ber. 10, 1624 Annalen 206, 122.

Condensation aromatischer Amine mit Aldehyden, die Friedländer'sche[1]) Synthese von Chinolinabkömmlingen durch Einwirkung von o-Amidobenzaldehyd auf Ketone und Ketocarbonsäuren, die längst bekannte Darstellung des Mesitylens durch Kane aus Aceton, sowie des Triphenylbenzols aus Acetophenon durch Engler, und noch viele andere.

Die meisten dieser Reaktionen, die wir unter dem Namen Condensationen zusammenfassen, bedürfen eines wasserentziehenden Mittels, als welche die verschiedenartigsten Körper in den Schatz der Chemie eingeführt wurden, als Zinkchlorid, Ammoniak, Natronlauge, Salzsäure, Kaliumbisulfat, Eisessig, Schwefelsäure, Phosphoroxychlorid, Phosphorpentoxyd, Zinntetrachlorid u. a. m. zu denen in letzterer Zeit noch das von Claisen angewandte Natriumäthylat und die von Hantzsch eingeführten Amine kommen.

Eine der ersten oben erwähnten Condensationen ist die von Würtz ausgeführte Synthese des β-Oxybutyraldehydes oder Aldols aus zwei Molekülen Acetaldehyd unter Anwendung von gewöhnlicher Salzsäure als Kondensationsmittel. Nach Untersuchungen Newburg's[2]) geht das Aldol beim Erhitzen auf 150° unter Wasserabspaltung in den ungesättigten Crotonaldehyd über.

$$CH_3 . CHO + CH_3 . CHO = CH_3 . CH(OH) . CH_2 . CHO$$
$$CH_3 . CH(OH) . CH_2 . CHO = CH_3 . CH = CH . CHO + H_2O$$

Spätere Versuche von Bauer[3]), sowie Lieben und Zeisel[4]) zeigten, dass Zinkchlorid oder Natrium-

[1]) Ber. 15, 2574.

[2]) Berichte 14, 516.

[3]) Annalen 117, 141.

[4]) Berichte 14, 514.

acetat an Stelle von Salzsäure angewandt, dieselbe Condensation zu Stande bringen. Gleichzeitig gelang Chiozza[1]) die analoge Reaktion in der aromatischen Reihe, indem er durch Condensation von Benzaldehyd mit Acetaldehyd nicht den intermediären Oxyaldehyd, sondern den ungesättigten Zimmtaldehyd erhielt.

Hiemit war den Chemikern ein neues Feld der Thätigkeit eröffnet. Es wurden bald ausser den Aldehyden, auch Ketone und Säuren zur Kondensation herangezogen. Nachdem die Baeyer'schen[2]) Versuche einer Einwirkung von Benzaldehyd mit Aceton zu keinem Resultat geführt hatten, gelang Claisen und Claparède[3]) auf demselben Weg durch ein etwas modificirtes Verfahren die Darstellung des Dibenzylidenacetons, wobei auch sie gasförmige Salzsäure anwandten. Als sie beide Komponenten mit Essigsäureanhydrid im Rohr ersitzen, erhielten sie als Nebenproduct das Monobenzylidenaceton, das Claisen[4]) in grösserer Ausbeute durch Anwendung von 10% iger Natronlauge als Condensationsmittel bekam, zwei Vorgänge, die durch nachstehende Gleichungen veranschlaulicht werden:

$$C_6H_5 . CHO + CH_3 . CO . CH_3 = \begin{matrix} C_6H_5 . CH \\ \| \\ CH_3 . CO . CH \end{matrix} + H_2O$$

$$2\,C_6H_5.CHO + CH_3.CO.CH_3 = \begin{matrix} C_6H_5.CH=CH \\ C_6H_5.CH=CH \end{matrix} > CO + 2\,H_2O .$$

Gleichfalls Natronlauge verwandte Schmidt[5]) bei der Condensation von Furfurol mit Acetaldehyd, wobei als Produkte Furfuralaceton

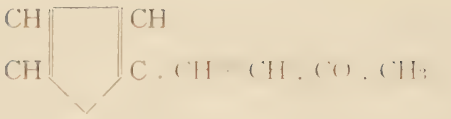
[1]) Annalen 97, 350.

[2]) Annalen Suppl. V.

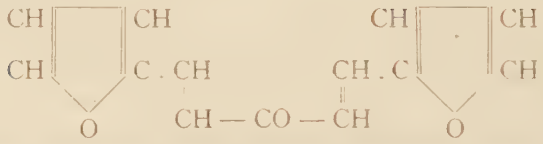
[3]) Berichte 14, 350.

[4]) Berichte 14, 2469.

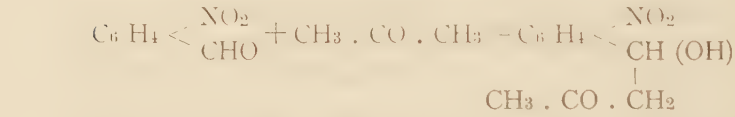
[5]) Berichte 13, 2342; 14, 1459.



und Difurfuralaceton[1])



erhalten wurden. Bald nachher gelangten Baeyer[2]) und seine Schüler, sowie Göhring[3]) dadurch, dass sie sehr verdünnte Natronlauge als Condensationsmittel anwandten zu den aus den 3 Nitrobenzaldehyden und Aceton entstehenden Oxyketonen



von denen das aus dem o-Nitrobenzaldehyd und Aceton erhaltene β-o-Nitrophenylmilchsäureketon durch seine leichte Überführbarkeit in Indigo ein mehr als theoretisches Interesse wachgerufen hat. Alle drei erwähnten Nitrophenylmilchsäureketone gehen beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, Säuren oder Wasser glatt in die ungesättigten Nitrobenzylidenacetone über. Zu denselben gelangte Kinkelin[4]) direkt, als er auf das Gemisch des Nitrobenzaldehydes und Aceton 10%-ige Natronlauge einwirken liess, jedenfalls ein weit bequemeres Verfahren zur Darstellung dieser Körper, aber nach Untersuchungen von Diehl und Einhorn[5]) nicht

1) Claisen & Ponder Annalen 223, 133.

2) Berichte 15, 2857; 16, 1968 & 2205.

3) Berichte 18, 372 und 720.

4) Berichte 18, 484.

5) Berichte 18, 2355.

ganz einwandfrei, da es schlechtere Ausbeiten liefert, als das auf die Isolirung des Zwischenproduktes basirende Baeyer'sche Verfahren.

Weitere in dieser Richtung fortgesetzte Versuche, führten dann zu der Gesetzmässigkeit, dass nur jene Gruppen Additionsfähigkeit besitzen, welche direkt an die CHO, CO oder COOH Gruppe gebunden sind. So liefert Benzaldehyd mit Aceton ein Mono- und ein Dibenzylidenaceton, mit dem drei Methylgruppen enthaltenden Mesityloxyd hingegen nur ein Monobenzalmesityloxyd

$$C_6H_5CHO + CH_3 . CO . CH = C < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} =$$

$$C_6H_5 . CH = CH . CO . CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} + H_2O$$

und Benzaldehyd und Propionaldehyd liefern nicht den Benzylidenpropionaldehyd, sondern nach Miller und Kinkelin[1]) den α-Methylzimmtaldehyd:

$$C_6H_5 . CHO + CH_2 < \begin{matrix} CH_3 \\ CHO \end{matrix} = C_6H_5 . CH = C < \begin{matrix} CH_3 \\ CHO \end{matrix} + H_2O$$

Selbstverständlich richtete sich das Augenmerk der Chemiker bald auch auf diejenigen Körper, die nicht nur eine, sondern zwei Ketongruppen enthalten, wobei wieder ein Unterschied zwischen den 1. 2, 1. 3 und 1. 4 Diketonen zu machen war.

Für die 1. 2 Diketone der allgemeinen Formel

$$K . CH_2 . CO . CO . Y$$

fand Pechmann[2]), dass dieselben mit Alkalien unter sich condensirt den Condensationsprodukten von Monoketonen analog zusammengesetzte Körper geben, die er Chinogene nennt, das sind Körper, die durch weitere

[1]) Berichte 19, 526.

[2]) Berichte 21, 1417.

Wasserabspaltung Chinone entstehen lassen. Die Analogie ist aus untenstehenden Gleichungen ersichtlich.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CO + CH_3 . CO . CH_3 =$$

Aceton Aceton

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C = CH . CO . CH_3 + H_2O$$

Mesityloxyd

$$\begin{matrix} CH_3 . \\ CH_3 . CO \end{matrix} > CO + CH_3 . CO . CO . CH_3$$

Diacetyl Diacetyl

$$CH_3 . C . CO . CH_3$$
$$+ H_2O$$
$$CH . CO . CO . CH_3$$

Dimethylchinogen

Das Dimethylchinogen geht dann in p-Xylochinon über.

$$CH_3 . C . CO . CH_3$$
$$- H_2O +$$
$$CH . CO . CO . CH_3$$

$$CH_3 . C . CO . CH$$

$$CH . CO . C . CH_3$$

Anders lag die Sache bei den 1. 2 Diketonen; hier war es einerseits möglich, dass eine Condensation an den beiden endstehenden Kohlenstoffatomen, sowie an dem zwischen den beiden CO Gruppen befindlichen stattfinden könne, zwei Annahmen, zwischen denen apriori nicht mit Sicherheit zu entscheiden war. Das in diesem Falle am nächsten liegende 1. 3 Diketon in Gestalt des Acetessigesters zu Versuchen heranzuziehen lag auf der Hand. Dass dies erst 25 Jahre nach der Entdeckung dieses seither als Ausgangsmaterial für die mannigfaltigsten Säuren, Ketonsäuren, Ketone, Pyrazol- und Isoxazolderivate etc. so wichtig gewordenen Körpers thatsächlich geschehen ist, liegt wohl grösstentheils

daran, dass die Constitutionsermittlung des Acetessigesters bis in die neueste Zeit den Chemikern genug Arbeit gegeben hat. Während die meisten Forscher den Acetessigester als β-Ketobuttersäureäthylester, die wenigsten, wie Nef als Oxycrotonsäureäthylester ansehen, sind die Meinungen bezüglich der Natriumverbindung desselben sehr differirend. Sein Entdecker Geuther schreibt derselben die Formel

$$CH_3 . C (O Na) = H . COOC_2 H_5$$

zu, während Frankland und Duppa, Wislicenus sowie Baeyer die Formel

$$CH_3 . CO . CHNa . COOC_2 H_5$$

als die richtige acceptiren. Beide Formeln erklären auf mehr oder weniger erzwungene Weise die Reactionsfähigkeit und Umsetzungsgleichungen des Acetessigesters, wenn auch der eine Umstand schon gewichtig gegen die Geuther'sche Formel spricht, dass, wenn die Natriumverbindung des Esters thatsächlich ein Salz desselben und keine metallorganische Verbindung ist, bei der Alkylirung mit Jodmethyl die Methylgruppe an ein Sauerstoffatom sich anlagern würde, was aber nicht der Fall ist, da der durch Acetylirung des Propionsäureesters auch auf anderem Wege erhaltene β Acetylpropionsäureester entsteht. Die Anhänger der Geuther'schen Formel nehmen in Folge dessen bei dieser Reaktion gleichzeitig eine molekulare Umlagerung zu Hilfe, nach der sich dann allenfalls die Bildung des β-Acetylpropionsäureesters auch erklären liesse. Erwähnt mag schliesslich noch die Ansicht V. Meyer's sein, dass wir es beim Natriumacetessigester mit desmotropen Formen zu thun haben.

Wie das Natrium bei der Bildung des Acetessigesters aus Essigsäureäthylester wirkt, ist bis heute noch nicht aufgeklärt, wenn auch die mannigfaltigsten Hypothesen

hierfür vorliegen. Gegen die meisten derselben spricht der Umstand, dass dem im käuflichen Essigäther stets vorhandenen Alkohol bei der Bildung des Acetessigesters gar keine Bedeutung beigelegt wird, während Ladenburg[1]) zeigte, dass vollkommen alkoholfreier Essigäther in der Kälte mit Natrium keine Spur und auch beim Kochen nur minimale Mengen von Acetessigester liefert. Die Erklärung Claisen's, der dem aus Alkohol und Natrium einerseits, andererseits aus Essigäther, Natrium und dem bei der Lösung des Natrium auftretenden Wasserstoff nach der Gleichung

$$\begin{array}{c} CH_3 . CO \\ | \\ CH_3 . CH_2 . O \end{array} + \begin{array}{c} Na \\ | \\ Na \end{array} + H_2 = \begin{array}{c} CH_3 . CH_2 . ONa \\ \diagup\!\diagdown \\ CH_3 . CH_2 . ONa \end{array}$$

entstehenden Natriumäthylat die condensirende Wirkung zuspricht, gewinnt dadurch am meisten an Wahrscheinlichkeit, als Claisen seither thatsächlich Natriumäthylat mit vielem Erfolg als Condensationsmittel anwendet.

Eine Analogie zur Acetessigesterbildung liefert die Entstehung des Acetylacetons und seiner Homologen. Auch diesem schreibt Nef,[2]) einer der eifrigsten Verfechter der Constitution des Acetessigesters als Oxycrotonsäureester, die Oxyformel zu und betrachtet er beispielsweise das Acetylaceton als α-Acetyl-β-oxypropylen und sucht dies durch Darstellung des Acetylderivates zu beweisen, welches er durch 8—10 stündiges Erhitzen von Acetylaceton mit Essigsäureanhydrid erhält. Pechmann[3]) tritt dieser Ansicht entgegen und erklärt das allenfallsige Entstehen des Acetylacetonacetates aus dem langen Erhitzen auf 170°, während er selbst bei blos einstündigem Erhitzen der beiden Componenten auch keine Spur des Acetates erhielt.

[1]) Berichte 3, 305.

[2]) Annalen 277, 60.

[3]) Annalen 278, 1894.

Um zum Acetylaceton, dem einfachsten 1. 3. Diketon, zu gelangen, ging Claisen vom Essigester und Aceton aus, die er mit metallischem Natrium condensirte. Die Bildung des Benzoylacetons müsste ebenso wol aus Benzoesäureäthylester und Aceton einerseits, wie aus Essigsäureäthylester und Acetophenon andererseits entstehen, was durch den Versuch thatsächlich bestätigt wurde.

$$C_6H_5 . COOC_2H_5 + CH_3 . CO . CH_3 = C_6H_5 . CO . CH_2 . CO . CH_3 + C_2H_5OH$$

$$CH_3COOC_2H_5 + CH_3 . CO . C_6H_5 = CH_3 . CO . CH_2 . CO . C_6H_5 + C_2H_5 . OH$$

Da gerade das Acetylaceton das Ausgangsmaterial für meine Arbeit war, will ich die Darstellung desselben, bei der ich im Grossen und Ganzen Claisen's[1]) Angaben gefolgt bin, etwas ausführlicher beschreiben:

100 gr. drahtförmiges Natrium werden in einen etwa 50 ccm. Aether haltenden 5 Literkolben gepresst, der Kolben in eine Kältemischung gestellt und nun allmählich ein mit Chlorcalcium entwässertes Gemisch von 900 ccm. wenig Alkohol enthaltenden Essigäther und 350 ccm. Aceton vom Siedepunkt 56—58°, das ebenfalls vorher gut gekühlt sein muss, zufliessen gelassen, wobei man mit dem Zufliessenlassen neuer Mengen wartet, bis die oft stürmische Reaction vorüber ist. Hierauf lässt man den Kolben noch etwa 12 Stunden in Eiswasser stehen, giesst dann 1½ Liter Eiswasser zu, wodurch das gebildete Natriumacetylaceton gelöst wird. Unverändert gebliebener, auf der wässerigen Lösung schwimmender Essigäther wird nun abgehebert und die Natriumacetylacetonlösung mit verdünnter Essigsäure angesäuert. Zu dieser Lösung setzt man die heisse Auflösung von ½ kg. Kupferacetat in 5 Litern

[1]) Annalen 277, 168.

Wasser, nachdem man vorher aus derselben durch Filtriren abgeschiedenes basisches Salz entfernt hat. Es scheidet sich momentan ein voluminöser blauer Niederschlag von Kupferacetylaceton ab, den man absaugt, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und nun das freigemachte Acetylaceton mit Äther ausschüttelt. Nachdem man die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, wird der Äther abdestillirt und der Rückstand fraktionnirt, wobei das Acetylaceton bei 135—140° übergeht. Eine andere Trennung, die darauf beruht, dass man nicht erst das Kupfersalz isolirt, sondern direkt die mit Essigsäure angesäuerte Natriumacetylacetonlösung mit Äther ausschüttelt, den Äther abdestillirt und nun den Rückstand fraktionnirt, ist wegen der schlechtern und unreineren Ausbeuten nicht vorzuziehen.

Claisen im Vereine mit Matthews[1]) war es auch, der die erste Condensation eines 1. 3 Diketons mit Aldehyd versuchte und zwar erhielt derselbe aus Acetessigester und Acetaldehyd mit gasförmiger Salzsäure in der Kälte den Acetocrotonsäureäthylester

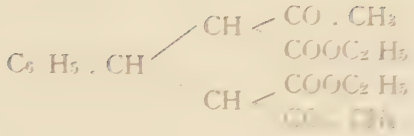
$$CH_3 . CHO + CH_3 . CO . CH_2 . COOC_2 H_5 =$$

$$\begin{matrix} CH_3 . CO \\ CH_3 . CH \end{matrix} \diagdown\!\diagup C . COOC_2 H_5 + H_2 O$$

Gleicherweise condensirten dieselbe Furfurol und Benzaldehyd mit Acetessigester zu Furfural- resp. Benzylidenacetessigester. Bei all' diesen Condensationen hatte ein Molekül Aldehyd auf ein Molekül Acetessigester eingewirkt. Später jedoch gelang es A. Hantzsch[2]) zufälligerweise bei der Condensation von 1 Molekül Benzaldehyd mit zwei Molekülen Acetessigester den Körper

[1]) Annalen 218, 172.

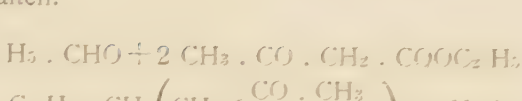
[2]) Berichte 18, 2579.



$$C_6H_5 . CH \begin{cases} CH < \begin{matrix} CO . CH_3 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \\ CH < \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ CO . CH_3 \end{matrix} \end{cases}$$

zu erhalten.

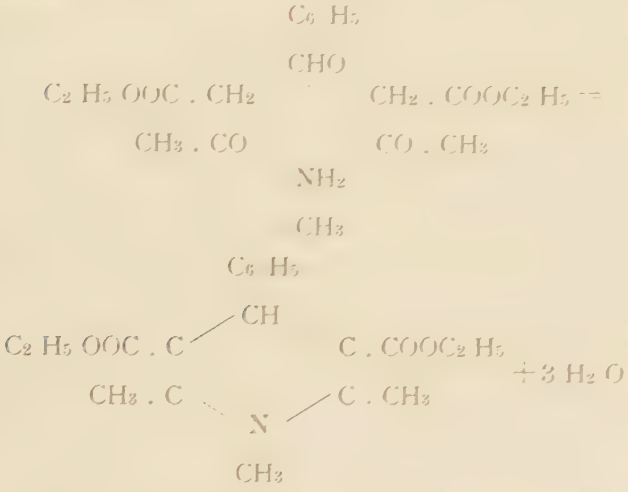
$$C_6H_5 . CHO + 2\, CH_3 . CO . CH_2 . COOC_2H_5$$
$$C_6H_5 . CH \left(CH < \begin{matrix} CO . CH_3 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \right)_2 + H_2O$$



Hantzsch verwendete als Condensationsmittel Methylamin, [illegible] machte, dass dieses Amin gar nicht in die Reaktion eingreife, sondern [illegible] also in diesem Falle das Methylamin nicht [illegible] Ammoniak in der bekannten Collidindihydrodicarbonsäureestersynthese [illegible] Phenyllutidindihydrocarbonsäureester hätte entstehen müssen:

$$\begin{matrix} & & C_6H_5 & & \\ & & CHO & & \\ C_2H_5OOC . CH_2 & & & & CH_2 . COOC_2H_5 \\ CH_3 . CO & & & & CO . CH_3 \\ & & NH_2 & & \\ & & CH_3 & & \end{matrix} =$$

$$\begin{matrix} & & C_6H_5 & & \\ & & CH & & \\ C_2H_5OOC . C & & & & C . COOC_2H_5 \\ CH_3 . C & & & & C . CH_3 \\ & & N & & \\ & & CH_3 & & \end{matrix} + 3\, H_2O$$



Gleich condensirende Eigenschaften zeigen nach Hantzsch alle primären Amine der Fettreihe, welche

Beobachtung Knoevenagel[1]) dahin ergänzte, dass nicht nur Amine der Fettreihe, sondern bei Condensationen von Fettaldehyden auch grösstentheils die aromatischen Amine wasserentziehend wirken. Weiters bewerkstelligen nicht nur primäre, sondern ganz besonders sekundäre Amine eine Wasserentziehung, während tertiäre Amine gar nicht condensirend wirken.

Worauf die Wirkung der Amine beruht, ist nicht leicht ersichtlich. Ich erkläre mir dieselbe, dass ein Molekül Aldehyd mit zwei Molekülen Amin zusammentritt und dass dann auf dieses Produkt erst das Diketon einwirkt, wenn wir beispielsweise die Wechselwirkung von Benzaldehyd auf Acetylaceton annehmen mit Hilfe von Piperidin, etwa auf folgende Weise:

$$C_6H_5.CHO + \begin{matrix} NH.C_5H_{10} \\ NH.C_5H_{10} \end{matrix} - C_6H_5.CH < \begin{matrix} N.C_5H_{10} \\ N.C_5H_{10} \end{matrix} + H_2O$$

$$C_6H_5.CH < \begin{matrix} N.C_5H_{10} \\ N.C_5H_{10} \end{matrix} + CH_2 < \begin{matrix} CO.CH_3 \\ CO.CH_3 \end{matrix} -$$

$$C_6H_5.CH = C < \begin{matrix} CO.CH_3 \\ CO.CH_3 \end{matrix} + 2\,C_5H_{10}NH$$

Hiernach ist es leicht erklärlich, dass ganz minimale Mengen des Amins, da dieselben immer wieder regenerirt werden, condensirend wirken. Ist obige Voraussetzung richtig, dann musste das isolirbare Benzaldipiperidyl, das bereits von W. Laun[2]) dargestellt wurde, mit Acetylaceton ebenfalls Benzylidenaceton resp. mit einem Überschuss von Acetylaceton Benzylidendiacetylaceton geben.

$$C_6H_5.CH < \begin{matrix} N.C_5H_{10} \\ N.C_5H_{10} \end{matrix} + 2\,CH_2 < \begin{matrix} CO.CH_3 \\ CO.CH_3 \end{matrix} =$$

$$C_6H_5.CH. < \begin{matrix} CH(CO.CH_3)_2 \\ CH(CO.CH_3)_2 \end{matrix} + 2\,C_5H_{10}NH$$

[1]) Annalen 281, 29.

[2]) Berichte 17, 678.

Thatsächlich erhielt ich beim Erwärmen von Benzaldipiperidyl mit überschüssigem Acetylaceton das bereits von Knoevenagel[1]) dargestellte Benzylidendiacetylaceton vom Schmelzpunkt 166°. Es ist nicht ratsam grössere Mengen von Amin den Condensationsversuchen zuzusetzen, da sonst dasselbe auf den Aldehyd einwirkt; thatsächlich erhielt ich bei Condensationsversuchen, von Nitrobenzaldehyden mit Acetylaceton, denen zu viel Piperidin zugesetzt war, schmierige, harzige Produkte, die ich auf gleiche Weise von demselben Aussehen bei der direkten Einwirkung der Nitrobenzaldehyde auf Piperidin erhalten konnte, ohne dass ich, da nicht in den Rahmen meiner Arbeit gehörig. die dabei entstehenden Produkte isolirt hätte. Als ich aber obigen harzigen Schmieren Acetylaceton zusetzte und dann bis zur Lösung derselben auf dem Wasserbade erwärmte, erhielt ich beim Erkalten meine sonst auf glatterem Wege erhaltenen Condensationsprodukte auch noch in genügender Reinheit und Ausbeute.

Versuche, durch Condensation von Benzaldehyd und Aceton mittels Piperidin zum Benzylidenaceton zu kommen, führten wieder zum Benzaldipiperidyl in einer der geringen Menge des angewandten Piperidins entsprechenden Ausbeute. In Gegenwart eines Monoketons wirkt also das Amin nicht wasserentziehend, sondern verbindet sich selbst mit dem Aldehyd.

Ebenso vergeblich waren auch Versuche einer Condensation von Benzoylaceton mit den drei Nitrobenzaldehyden. Es scheint derselbe Grund vorzuliegen, den schon Claisen und Lowman[2]) anführen. Während nämlich Acetylaceton sich mit Jodäthyl leicht alkyliren lässt[3]), ist Benzoylaceton nur schwierig und mit schlech-

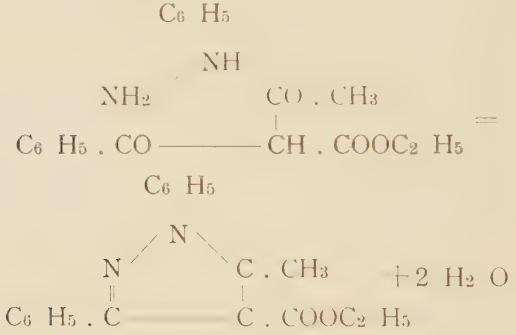
[1]) Annalen 281, 81.

[2]) Berichte 21, 1151.

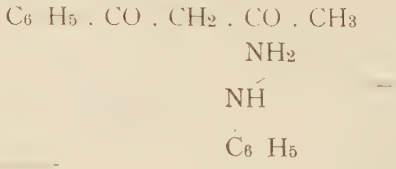
[3]) Berichte 20, Ref. 285.

ten Ausbeuten der Alkylirung zugänglich; der Grund hievon scheint in der Nähe der positiven $C_6H_5 . CO$-Gruppe zu liegen.

Die für die Ketone charakteristische Reaktion mit Phenylhydrazin Hydrazone zu bilden, wurde auch bald auf die Diketone ausgedehnt. L. Knorr und Blank[1]) erhielten, als sie Benzoylacetessigester mit alkoholischem Phenylhydrazin in Reaktion treten liessen, einen fünfgliedrigen Ring mit zwei benachbarten Stickstoffatomen, den sie Pyrazolring nannten.

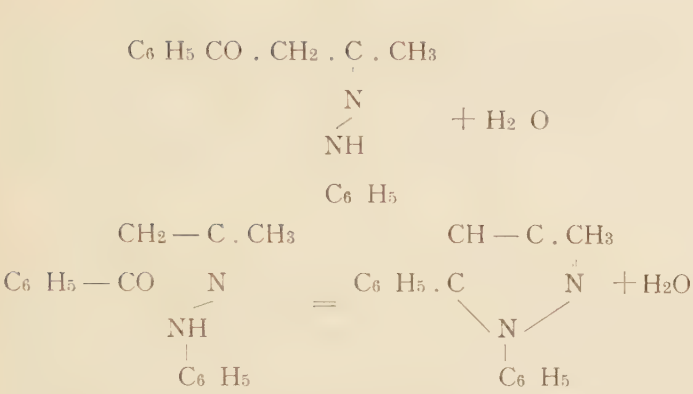


E. Fischer und Bülow[2]), die Benzoylaceton mit Phenylhydrazin behandelten, erhielten als Zwischenprodukt das normale Hydrazon, das sie als sehr unbeständig beschreiben, so dass nicht einmal eine Analyse des Körpers ausgeführt werden konnte. Derselbe geht von selbst unter Wasserabspaltung in das 1.5 Diphenyl-3-methylpyrazol über.



[1]) Berichte 18, 311.

[2]) Berichte 18, 2131.



Auch Hantzsch[1]) beschreibt das Hydrazon des durch Condensation von Benzaldehyd mit Acetessigester entstehenden Benzylidenacetessigesters als leicht zersetzlich und nicht umkrystallisirbar. L. Knorr[2]), der Entdecker der Pyrazolderivate stellt schliesslich die These auf, dass die meisten β-Diketone der Formel

$$R . CO . CHR_1 . CO . R_2$$

mit primären aromatischen Hydrazinen unter Bildung von Pyrazolderivaten reagiren können; im weitern Verlauf seiner Untersuchungen, erhält derselben durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetessigester das 1-Phenyl 3-methyl 5-pyrazolon und daraus mit Jodmethyl das in unsern Arzneischatz mit so grossem Erfolge eingeführte Antipyrin.

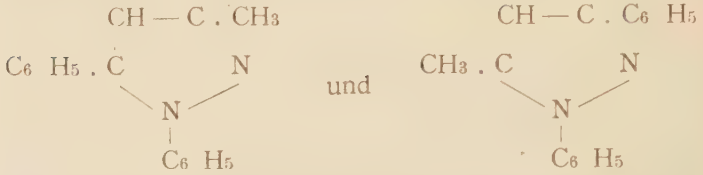
Claisen[3]), auf demselben Gebiete arbeitend, kommt zum Schlusse, dass die Constitution des entstehenden Pyrazols von vornherein nur bei solchen Diketonen gegeben sei, bei denen, wie beim Acetylaceton die beiden Radikale identisch seien; bei den unsymmetrischen Diketonen hingegen, wie beispielsweise beim Benzoyl-

[1]) Berichte 18, 2579.

[2]) Annalen 238, 139.

[3]) Annalen 278, 261.

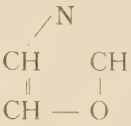
aceton ist immer die Entstehung zweier Pyrazole zu erwarten und zwar



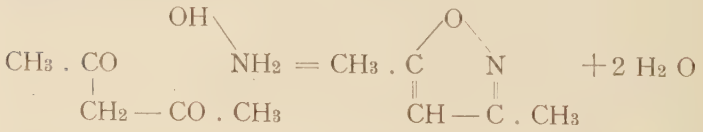
Es zeigt sich durch den Versuch, dass die Amidogruppe des Phenylhydrazins vorwiegend mit dem negativern der beiden Säureradicale in Reaktion tritt, so beim Benzoylaceton mit dem negativern Acetyl; es macht sich also auch hier der bereits oben erwähnte Einfluss der positiven $C_6 H_5$. CO-Gruppe geltend.

Eine Analogie zur Einwirkung von Phenylhydrazin auf 1 . 3 Diketone besteht in der Reaktion von Hydroxylamin auf dieselben, welche Reaktion bekanntlich auch für Monoketone charakteristisch ist.

W. Zedel,[1]) der Hydroxylamin auf Acetylaceton einwirken liess, beobachtete die Abspaltung von 2 Molekülen Wasser, die nur die eine Erklärung zulässt, dass hier eine dem Pyrazolring analoge Ringschliessung stattgefunden habe, als dessen Grundsubstanz der Ring



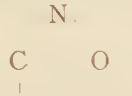
das sogenannte Oxazol von ihm angenommen wird. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



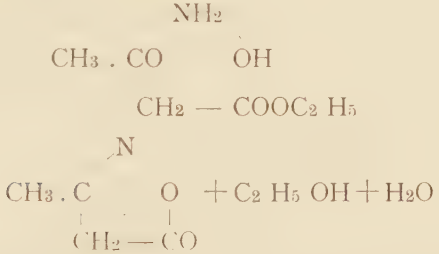
Analog wie Acetylaceton verhält sich Benzoylaceton,

[1]) Berichte 21, 2178.

während β-Ketocarbonsäuren, wie der Acetessigester, das als inneres Anhydrid der Oximidosäure zu bezeichnende Isoxazolderivat liefern, dessen Grundsubstanz, dem Isoxazol folgende Constitution zukommt:



Acetessigester giebt derart mit Hydroxylamin glatt Methylisoxazolon[1]).



Zweck vorliegender Arbeit war es Versuche zur Condensation der drei isomeren Nitrobenzaldehyde mit Acetylaceton durchzuführen und durch Reduktion des o-Condensationsproductes möglicherweise zu dem bereits von Friedländer & Eliasberg[2]) dargestellten β-Acetylchinaldin zu gelangen.

Weiters sollte die Einwirkung von Phenylhydrazin und Hydroxylamin auf die Condensationsprodukte versucht werden.

[1]) Hantzsch, B. 24, 42.

[2]) Berichte 25, 1756.

Condensation von o-Nitrobenzaldehyd mit Acetylaceton mittels gasförmiger Salzsäure.

Verschiedene Condensationsversuche mit gasförmiger Salzsäure zwischen Aceton und Acetophenon und Aldehyden ausgeführt im Laboratorium der technischen Hochschule zu Karlsruhe, wo ungesättigte Condensationsprodukte der allgemeinen Formel

$$R \cdot CH = CH \cdot CO \cdot R_1$$

zu erwarten waren, zeigten, allenfalls ohne jede Regelmässigkeit, dass thatsächlich bald so constituirte Körper, bald aber Salzsäureadditionsprodukte erhalten wurden, denen eine der Formeln

$$R \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO \cdot R_1 \text{ oder}$$
$$R \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R_1$$

zukommt. Diese verlieren oft schon beim Stehen über Schwefelsäure einen Theil ihrer Salzsäure, die sie vollständig beim Erhitzen bis nahe zum Schmelzen abgeben, dabei in die ungesättigte Verbindung übergehend. So beschreibt Knoevenagel das durch Condensation von Benzaldehyd mit Acetylaceton mittels gasförmiger Salzsäure dargestellte Benzylidenacetylacetonchlorhydrat, das beim Erhitzen auf etwa 100° in das Benzylidenacetylaceton übergeht.

$$C_6H_5 \cdot CHO + CH_2 < \begin{matrix} CO \cdot CH_3 \\ CO \cdot CH_3 \end{matrix} + HCl =$$
$$C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH < \begin{matrix} CO \cdot CH_3 \\ CO \cdot CH_3 \end{matrix} + H_2O$$

$$C_6H_5 . CHCl . CH(CO . CH_3)_2 =$$
$$C_6H_5 . CH = C < \begin{matrix} CO . CH_3 \\ CO . CH_3 \end{matrix} + H\,Cl$$

Analog wie Benzaldehyd wirkt nun auch o-Nitrobenzaldehyd auf Acetylaceton bei Gegenwart von gasförmiger Salzsäure.

Zur Condensation dieses Aldehydes mit Acetylaceton wurden 12 gr. o-Nitrobenzaldehyd auf dem Wasserbad in 9 gr. Acetylaceton gelöst, hierauf 60 ccm. absoluter Alkohol zugesetzt und nun mit Eiswasser gut gekühlt. Gleichzeitig leitet man einen lebhaften Strom minutiös getrockneten Salzsäuregases so lange ein, bis die Flüssigkeit, die erst blutroth, dann vollkommen undurchsichtig schwarzbraun wird, intensiv nach Salzsäuregas riecht, was bei den obigen Mengenverhältnissen etwa drei Stunden in Anspruch nimmt. Hierauf verschliesst man den Kolben, in dem die Condensation vorgenommen wurde, mit der Vorsicht denselben nicht zu dünnwandig zu nehmen, da sonst bei der geringsten Wärmedifferenz die entwickelte Salzsäure denselben zerschmettert, und lässt nun bei Zimmertemperatur 48 Stunden stehen. Nach dieser Zeit hat sich am Boden eine dunkelbraune aus Nadeln bestehende Krystallmasse abgeschieden, die man von der überstehenden Flüssigkeit trennt und gut auf Filtrirpapier presst, wodurch dieselbe gelb wird. Um die Krystalle rein zu erhalten, benützte ich die Eigenschaft des kochenden Acetons das den Krystallen anhängende Harz leicht zu lösen, das Condensationsprodukt hingegen ungelöst zu lassen. Nach mehrmaligen derartigen Behandeln mit Aceton erhielt ich den Körper in schönen verfilzten weissen Nadeln vom scharfen Schmelzpunkt 247°. Dieselben sind in den üblichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Ein Trocknen derselben zum Zweck der Analyse darf nicht über Swefelsäure vorgenommen werde, da intensive Chlor-

wasserstoffabspaltung eintritt. Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

Angewendet 0·2125 gr.

Erhalten 0·4958 gr. CO_2 und 0·1145 gr. H_2O entsprechend: 63·98% C und 5·99% H

Berechnet auf $C_{12}H_{13}ClO_2$	Gefunden
C = 64·15%	63·98%
H = 5·79%	5·99%

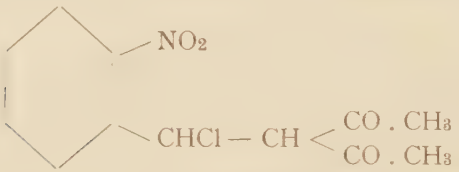
Eine Chlorbestimmung lieferte folgende Resultate:

Angewendet 0.231 gr.

Erhalten 0·1455 gr. Ag Cl entsprechend 0·036 gr. Cl = 15·58%

Berechnet auf $C_{12}H_{13}ClO_2$	Gefunden
Cl = 15·83%	15·58%

Der Körper hat demnach die Constitution



Dargestellt wurde noch das Hydrazon; dasselbe krystallisirt in schönen gelbbraunen Blättchen vom Schmelzpunkt 193°

Condensation von o-Nitrobenzaldehyd mit Acetylaceton mittels Piperidin.

Nach Versuchen von Hantzsch, der aus Benzaldehyd mit Acetessigester mittels Methylamin den Benzylidendiacetessigester erhielt, und nach ebensolchen von Knoevenagel, der aus Benzaldehyd und Acetylaceton mit Dimethylamin sowohl Monobenzalacetylaceton, als Benzaldiacetylaceton unter Aenderung der Gewichtsverhältnisse erhielt, konnte auch ich bei der Condensation von o-Nitrobenzaldehyd mit Acetylaceton zweierlei Körper erhalten. Die Versuche hiezu sind im Folgenden beschrieben.

8 gr. o-Nitrobenzaldehyd werden auf dem Wasserbad in 6 gr. Acetylaceton gelöst und der noch warmen Flüssigkeit etwa 15 Tropfen Piperidin zugesetzt. Man bemerkt bald in der Flüssigkeit unter Rotbraunfärbung Wolkenbildung; dieselbe wird immer intensiver, während sich das bei der Condensation bildende Wasser an der Oberfläche der immer zähflüssiger werdenden Masse ansammelt. Nach $2^1/_2$ Stunden ist die Flüssigkeit ganz erstarrt zu einer braunen Krystallmasse, die man am besten durch wiederholtes Waschen mit stark verdünntem Alkohol reinigt und schliesslich aus heissem 96%-igen Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten des Alkohols krystallisirt der Körper in weissen rhomboedrischen Tafeln, mit oft bis zu 1 cm. Axenlänge. Dieselben schmelzen bei 72—73° und sind in Wasser unlöslich, in Benzol,

kaltem Alkohol, Äther und Ligroin schwer, in heissem Alkohol, Chloroform und Eisessig leicht löslich.

Eine Kohlenstoff- und Wasserstoffanalyse des Körpers ist zur Ermittlung seiner Zusammensetzung nicht genügend, da die Procentzahlen des Nitrobenzylidenacetylacetons und Nitrobenzylidendiacetylacetons für Kohlenstoff und Wasserstoff nur gering differiren, erheblicher dagegen beim Stickstoff. Letztere Bestimmung war also jedenfalls zu machen.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

Angewendet 0·203 gr.

Erhalten 0·4615 gr. CO_2 und 0·089 gr. H_2O

Entsprechend 62·0% C und 4·88% H.

Stickstoffbestimmung angewendet 0·195 gr.

Erhalten 10·4 ccm. N bei B = 758 und t = 16:

Entsprechend 6·19% N.

Berechnet auf $C_{12}H_{11}NO_4$ Nitrobenzylidenacetylaceton		auf $C_{17}H_{19}NO_6$ Nitrobenzylidendiacetylaceton
C =	61·8%	61·26%
H =	4·72%	5·7%
N =	6·01%	4·2%

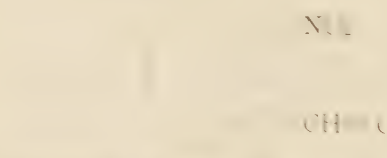
Gefunden:

62·0%

4·88%

6·19%

Die Analyse liefert demnach gute Zahlen für das Nitrobenzylidenacetylaceton, dem folgende Constitutionsformel zukommt:



Dargestellt wurden das in gelben Körnern vom Schmelzpunkt 46—48° krystallisirende Hydrazon und das Oxim.

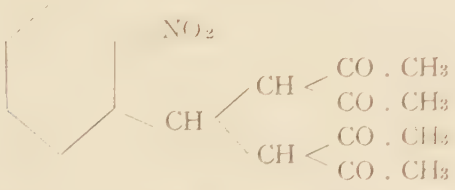
welches in hellgelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 85—86° krystallisirt.

Weitere Versuche zeigten die leichte Überführbarkeit des o-Nitrobenzylidenmonoacetylacetons in das Diacetylacetonprodukt. Zu diesem Behufe löst man 2 gr. o-Nitrobenzylidenmonoacetylaceton in 3 gr. Acetylaceton unter Erwärmen auf dem Wasserbade und versetzt mit 8 Tropfen Piperidin; die Flüssigkeit wird auch hier wolkig getrübt und scheidet bald ein rotgelbes dickes Öl ab, das beim Stehen im Vakuum über Schwefelsäure zu einer aus langen Nadeln bestehenden strahligen Masse erstarrt. Man braucht dieselbe nur 4 bis 6 mal mit verdünntem Alkohol zu waschen, um den Körper rein zu erhalten. Derselbe krystallisirt in weissen, diamantglänzenden Nadeln mit schwachem Stich ins Gelbliche, die bei 155° schmelzen. Dieselben lösen sich mit Ausnahme von Wasser, kaltem Alkohol und Äther leicht in allen Lösungsmitteln.

Zur Elementaranalyse wurden angewandt 0·2145 gr.
Erhalten 0·4825 gr. CO_2 und 0·1155 gr. H_2O
Entsprechend 61.35% C und 6·00% H

Verlangt für $C_{17}H_{19}NO_6$		Gefunden:
C =	61·26%	61·35%
H =	5· 7%	6·00%

Der Körper ist also o-Nitrobenzylidendiacetylaceton von der Constitution



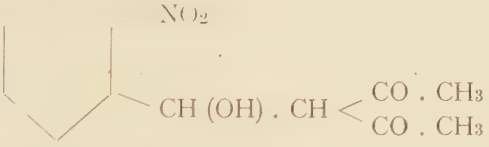
Dasselbe ist auch direct zu erhalten, wenn man zu 8 gr. o-Nitrobenzaldehyd, gelöst in 12 gr. Acetylaceton, 15 Tropfen Piperidin setzt. Es ist hiebei genau die

Gewichtsmenge einzuhalten, da sonst neben dem o-Nitrobenzylidenacetylaceton auch das o-Nitrobenzylidendiacetylaceton entsteht, die von einander nicht zu trennen sind. Die Ausbeuten sind bei dieser direkten Darstellung merkwürdigerweise schlechtere. Während ich aus 8 gr. o-Nitrobenzaldehyd und 6 gr. Acetylaceton 11 gr. o-Nitrobenzylidenacetylaceton erhielt, also 78 % der theoretischen Ausbeute, uud aus diesen 11 gr. durch weitere Condensation mit 16 gr. Acetylaceton 13 gr. reines o-Nitrobenzylidendiacetylaceton, also 77 % des Theoretischen, insgesammt also auf den angewandten o-Nitrobenzaldehyd umgerechnet 60 % der theoretischen Ausbeute, bekam ich, als ich nach der directen Methode condensirte, aus je 8 gr. o-Nitrobenzaldehyd nur 10 gr. reines o-Nitrobenzylidendiacetylaceton, also 46 % des Theoretischen.

Dargestellt wurde ausserdem noch das Hydrazon; dasselbe krystallisirt in hellgelben Körnern und schmilzt bei 75—76°.

Versuch die Aldolkondensation durchzuführen.

Da analog den Arbeiten Baeyer's über die Condensation von o-Nitrobenzaldehyd mit Aceton zu o-Nitro-β phenylmilchsäureketon mit verdünnter Natronlauge auch bei der Condensation des o-Nitrobenzaldehydes mit Acetylaceton ein aldolartiger Produkt von der Formel



zu erwarten war, führte ich auch diesen Versuch durch, derart, dass ich zu molekularen Mengen o-Nitrobenzaldehydes und Acetylacetons gelöst in wenig verdünntem Alkohol, tropfenweise einprozentige Natronlauge zusetzte, bis die Lösung schwach alkalisch reagirte. Anfangs schied sich nichts ab, als ich aber weiter in der Kälte einen Tag stehen liess, hatte sich fast der ganze angewandte o-Nitrobenzaldehyd unverändert abgeschieden. Ein zweiter und dritter in derselben Richtung unternommener Versuch führte gleichfalls zu keinem Resultate.

Gleich erfolglos war der Versuch, aus dem Chlorhydrat des o-Nitrobenzylidenacetylacetons mit Kalilauge das aldolartige Produkt nach folgender Gleichung zu erhalten :

$$C_6H_5 . CHCl . CH < \begin{matrix} CO . CH_3 \\ CO . CH_3 \end{matrix} + KOH =$$

$$C_6H_5 . CH(OH) . CH < \begin{matrix} CO\ CH_3 \\ CO\ CH_3 \end{matrix} + KCl$$

Von vornherein war bei diesem Versuch jede Wärmezufuhr total ausgeschlossen; da aber das Chlorhydrat fast unlöslich in allen Lösungsmitteln ist, konnte ich nur die Kalilauge direkt auf dasselbe in Anwendung bringen. Dabei fand aber keinerlei Einwirkung statt. Als ich aber auf das Chlorhydrat in der Wärme Kalilauge einwirken liess, löste sich dasselbe grössten Theils auf und die Lösung schied beim Erkalten feste Kügelchen ab, die umkrystallisirt aus heissem Alkohol scharf bei 72° schmolzen, also identisch mit dem o-Nitrobenzylidenacetylaceton waren.

$$C_6H_5\ CHCl . CH < \begin{matrix} CO . CH_3 \\ CO . CH_3 \end{matrix} + KOH =$$

$$C_6H_5 . CH = C < \begin{matrix} CO . CH_3 \\ CO . CH_3 \end{matrix} + KCl + H_2O$$

Ausserdem versuchte ich die Einwirkung von Eisessig und Schwefelsäure, sowie von Natriumäthylat auf ein Gemenge von o-Nitrobenzaldehyd und Acetylaceton. Im ersteren Falle trat vollkommene Verharzung ein, während mit Natriumäthylat, ebenso — wie oben erwähnt mit Natronlauge — Abscheidung des Aldehydes eintrat; gleich erfolglos war ein Condensationsversuch mit 10%-iger Natronlauge.

Entgegen der Baeyer'schen Ansicht, dass die Nitrogruppe die Aldolcondensation begünstige, scheiterten demnach in vorliegendem Falle trotz Anwesenheit derselben, alle Versuche zur Aldolbildung.

Condensation von m-Nitrobenzaldehyd und Acetylaceton mittels Salzsäure.

Molekulare Mengen von m-Nitrobenzaldehyd und Acetylaceton in der 30-fachen Menge absoluten Alkohols gelöst, hierauf gut gekühlt und bis zur Sättigung ein lebhafter Strom trockenen Salzsäuregases eingeleitet, liefern selbst bei zweiwöchentlichem Stehen keine Spur einer Abscheidung; wohl schieden sich beim Eingiessen in Eiswasser dunkelbraune Flocken ab, die aus knetbarem Harz bestanden und aus denen nichts zu isoliren war.

Das Verfahren wurde nun derart modificirt, dass ich 9 gr. m-Nitrobenzaldehyd und 6 gr. Acetylaceton in 25 gr. Eisessig durch schwaches Erwärmen löste und nun 20 Tropfen concentrirte Salzsäure zusetzte. Es scheiden sich bereits nach 6 Stunden schöne weisse Prismen ab, die man, um zu dem reinen Körper zu kommen, nur einmal aus heissem verdünnten Alkohol umzukrystallisiren braucht. Dieselben schmelzen bei 97—98° und sind chlorfrei.

Die Elementaranalyse ergab:

Angewendet 0·2095 gr.

Erhalten 0·4735 gr. CO_2 und 0·093 gr. H_2O

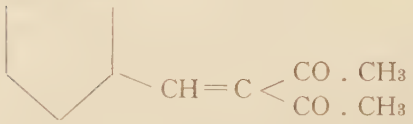
Entsprechend 61·64% C und 4·93% H

Berechnet für $C_{12}H_{11}NO_4$		Gefunden:
C =	61·8%	61·64%
H =	4·72%	4·93%

Zur Stickstoffbestimmung angewendet 0·2025 gr. Erhalten N = 10·6 ccm, B = 753 mm. t = 17·5°
Entsprechend 6·0 % N

Berechnet für $C_{12}H_{11}NO_4$	Gefunden;
N = 6·01 %	6·00 %

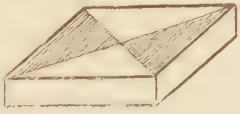
Folglich ist dem erhaltenen Condensationsprodukt die Formel



zuzuschreiben und ist derselbe das m-Nitrobenzyliden-monoacetylaceton. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Ligroin und Benzol, leicht hingegen in Eisessig und heissem Alkohol.

Condensationsversuch von m-Nitrobenzaldehyd mit Acetylaceton mittels Piperidin.

Zur Condensation des m-Nitrobenzaldehydes mit Acetylaceton mittels Piperidin wurden 10 gr. m-Nitrobenzaldehyd in 12 gr. Acetylaceton gelöst, einige Tropfen Piperidin zugesetzt und nun so wie bei der gleichen Condensation des o-Nitrobenzaldehydes mit Acetylaceton verfahren. Auch hier erstarrt die Flüssigkeit bald, besonders schön aber zu quadratischen Tafeln, wenn man derselben vorher einige Tropfen absoluten Alkohols zugesetzt hat. Die Tafeln zeigen mit freiem Auge leicht erkennbar je zwei durch die Diagonalenschnitte gebildete dunkle und zwei helle Dreiecke.



Zwillingsbildung liegt nach der gefälligen Untersuchung des Herrn Professor Dr. Brauns keine vor, da selbst bei der Drehung des Krystalls um 90^0 immer dieselben Dreiecke dunkel bleiben. Hingegen liegt wie eine Untersuchung zeigte, eine symmetrische Vertheilung der im Krystall zurückgehaltenen Mutterlauge vor. Beim Umkrystallisiren aus den verschiedensten Lösungsmitteln geht die Erscheinung verloren und ich erhielt schliesslich schöne weisse Prismen vom Schmelzpunkt $97—98^0$; der Körper war also identisch mit dem durch Condensation mittels Eisessig und Salzsäure erhaltenem.

Auch hier ging die Überführbarkeit des Monoproduktes in das m-Nitrobenzylidendiacetylaceton durch

Zusatz von Acetylaceton und etwas Piperidin leicht vor sich. Die rothbraune Flüssigkeit erstarrt bald zu einer Krystallmasse, die man 5-mal mit Äther wäscht, um dieselben weiss zu erhalten. Hierauf krystallisirt man aus heissem Alkohol um, worauf beim Erkalten weisse federartige Krystalle vom Schmelzpunkt 189—191° auskrystallisirten; dieselben sind unlöslich in Wasser, schwerlöslich im Alkohol, Benzol und Ligron, leichtlöslich in heisser Essigsäure, Chloroform, sowie Schwefelkohlenstoff.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

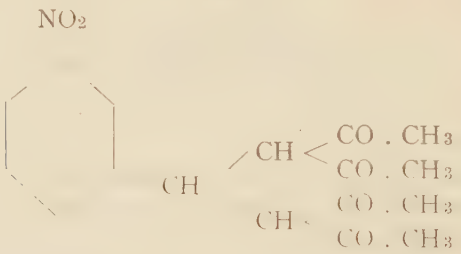
Angewandt: 0·212 gr.

Erhalten 0·4755 gr. CO_2 und 0·1135 gr. H_2O

Entsprechend 61·18% C und 5·95% H

Berechnet für $C_{17}H_{19}NO_6$		Gefunden:
C =	61·26%	61·18%
H =	5·7%	5·95%

Der Körper ist demnach das m-Nitrobenzylidendiacetylaceton von der Formel



Dasselbe konnte auch direkt erhalten werden durch Condensation eines Moleküles m-Nitrobenzaldehyd mit $2^1/_2$ Molekülen Acetylaceton.

Dargestellt wurde das Phenylhydrazon des m-Nitrobenzylidendiacetylacetons. Dasselbe ist nicht ohne totale Zersetzung umkrystallisirbar und stellt ein hellbraungelbes Pulver vom Schmelzpunkt 108—110° dar.

Condensation von p-Nitrobenzaldehyd und Acetylaceton.

Versuche p-Nitrobenzaldehyd mit Acetylaceton mittels gasförmiger Salzsäure zu condensiren führten nur zu einem dehnbaren dunkelbraunen Harz, das nicht umzukrystallisiren war. Es wurden infolgedessen Versuche unternommen, um möglicherweise, wie beim m-Nitrobenzaldehyd, mit Eisessig und Salzsäure zu fassbaren Producten zu gelangen. Doch auch diese schlugen fehl, ebenso wie Condensationsversuche mittels Eisessig und Schwefelsäure, Natronlauge und Natriumäthylat. Es blieb daher nur der Weg übrig, der sowohl bei dem o- als beim m-Nitrobenzaldehyd zu schönen Producten geführt hatte, nämlich die Condensation mittels Piperidin.

Zu diesem Behufe löst man 7 gr. p-Nitrobenzaldehyd in 10 gr. Acetylaceton und setzt einige Tropfen Piperidin zu. Die bald unter grosser Wärmeentwicklung sich abscheidenden Krystalle wäscht man öfters mit verdünntem Alkokol und krystallisirt dieselben schliesslich aus ganz verdünntem Alkohol um. Man erhält so schöne strohgelbe Prismen vom Schmelzpunkt 87—88°. Dieselben sind unlöslich in Wasser und Benzol, schwerlöslich in kaltem Alkohol, Äther und Ligroin, leicht hingegen in Essigsäure und heissem Alkohol.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

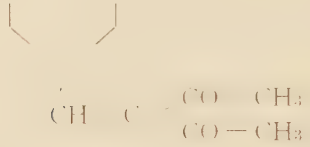
Angewendet 0·205 gr.

Erhalten 0·466 gr. CO_2 und 0·0885 gr. H_2O

Entsprechend 61·99% C und 4·79% H

Berechnet für $C_{12}H_{11}NO_4$		Gefunden:
C =	61·8 %	61·99 %
H =	4·72 %	4·79 %

Der Körper ist demnach das p-Nitrobenzylidenmonoacetylaceton von der Constitution



Dargestellt wurden das Hydrazon; dasselbe krystallisirt in gelben mikroskopischen Nadeln vom Schmelzpunkt 143—145°, ausserdem das Oxim, welches weisse Warzen vom Schmelzpunkt 146—148° bildet.

Das p-Nitrobenzylidenmonoacetylaceton geht in Acetylaceton gelöst und etwas Piperidin zugesetzt leicht in das p-Nitrobenzylidendiacetylaceton über. Man braucht nur die braune nach 4 Stunden vollkommen erstarrte Flüssigkeit mit kaltem verdünnten Alkohol zu waschen und dann aus verdünnter Essigsäure heiss umzukrystallisiren.

Auch direkt konnte das p-Nitrobenzylidendiacetylaceton aus einem Molekül p-Nitrobenzaldehyd und $2^1/_2$ Molekülen Acetylaceton unter Zusatz von etwas Piperidin erhalten werden. Dasselbe krystallisirt in weissen Prismen und schmilzt bei 172—173°. Es ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Eisessig und Äther, leicht hingegen in heissem Alkohol und heisser Essigsäure.

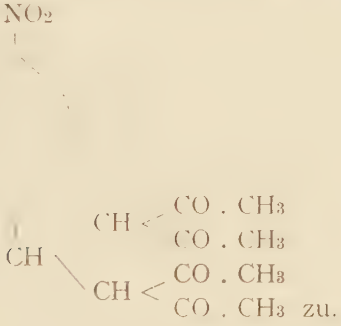
Die Elementaranalyse ergab:

Angewendet: 0·2125 gr.

Erhalten 0·4755 gr. CO_2 und 0·1145 gr. H_2O
Entsprechend 61·04% C und 5·98% H

Berechnet für $C_{17}H_{19}NO_6$		Gefunden:
C =	61·26%	61·04%
H =	5·7%	5·98%

Der Körper ist also das p-Nitrobenzylidendiacetylaceton und kommt demselben die Formel

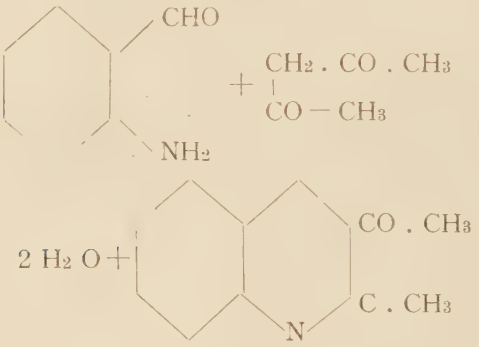


zu.

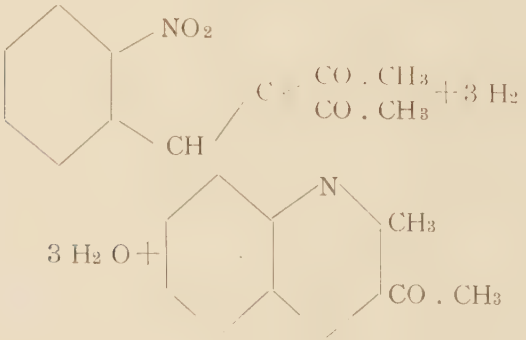
Das Hydrazon desselben krystallisirt in hellgelben mikroskopischen Nadeln und schmilzt bei 222—224°.

Reduction des o-Nitrobenzylidenacetylacetons mittels Zinnchlorür und Salzsäure.

Die Reduktionsversuche des o-Nitrobenzylidenacetylacetons wurden in der Absicht unternommen zu dem von Friedländer und Eliasberg durch Condensation von o-Amidobenzaldehyd mit Acetylaceton und Natronlauge nach der Gleichung



erhaltenen β-Acetyl-α-Methylchinolin zu gelangen.



Zum Zwecke der Reduktion wurden zu 10 gr. o-Nitrobenzylidenacetylaceton 20 gr. Zinnchlorür und 60 gr. concentrirte Salzsäure gegeben. Das Nitrobenzylidenacetylaceton löst sich mit blutrother Farbe in dem Zinnchlorür-Salzsäuregemisch auf, was man durch höchstens 2 Minuten langes Erwärmen am Wasserbade unterstützt.

Sowie alles gelöst ist, beginnt die Abscheidung des Zinnchlorürdoppelsalzes der reducirten Verbindung in schönen braungelben Nadeln. Beim Erkalten ist schliesslich die ganze Flüssigkeit mit Krystallen erfüllt. Man presst dieselben so gut als möglich mit Filtrirpapier trocken und zersetzt das Doppelsalz mittels gelben Schwefelammoniums. Zu diesem Behufe übergiesst man in einem Kölbchen 1 Theil Doppelsalz mit 2 Theilen Schwefelammonium und erwärmt nun. Das Zinnchlorür Doppelsalz löst sich vollständig auf und beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Derselbe wird abgesaugt und aus kochendem Äther oder Chloroform umkrystallisirt. Die gelbe Farbe der Krystalle verschwand selbst nach mehrmaligen Umkrystallisiren mit Thierkohle nicht. In reinem Zustand stellt der Körper gelbe verfilzte Nadeln dar, die bei 90—91° schmolzen. Schon deshalb war eine Identität dieses Körpers mit dem Friedländer'schen β-Acetyl-α-methylchinolin ausgeschlossen, was auch die Analyse bestätigte.

Dieselbe ergab folgende Resultate:

Angewendet: 0·205 gr.

Erhalten 0·532 gr. CO_2 und 0·122 gr. H_2O

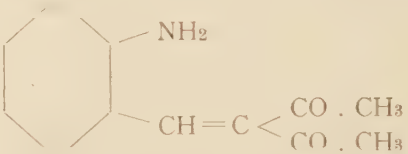
Entsprechend 70·78% C und 6·61% H

Berechnet für $C_{12}H_{11}NO$		Gefunden:
C =	77·83%	70·78%
H =	5·94%	6·61%

Gut stimmen die gefundenen Werthe hingegen auf das o-Amidobenzylidenacetylaceton

Berechnet für $C_{12}H_{13}NO_2$		Gefunden:
C =	70·93 %	70·78 %
H =	6· 4 %	6·61 %

Der Körper ist demnach das o-Amidobenzylidenacetylaceton von der Formel



Derselbe löst sich schwer in heissem Wasser, in Ligroin und Benzol, leicht hingegen in warmen Äther, sowie Chloroform.

Ich versuchte verschiedene Arten der Wasserentziehung, wie Behandlung mit Essigsäureanhydrid, mit Schwefelsäure, doch ohne Erfolg, da ich nicht vom o-Amidobenzylidenacetylaceton zum β-Acetyl-α-Methylchinolin zu gelangen vermochte. Immer erhielt ich unverändertes o-Amidobenzylidenacetylaceton zurück.

Es wurden daher anderweitige Reduktionsmittel versucht, um möglicherweise so zugleich mit der Reduktion Wasserentziehung durchzuführen.

Zu diesem Zwecke versuchte ich einerseits Reduktion mit Eisenvitriol und Ammoniak andererseits mit Schwefelammonium.

Reduction des o-Nitrobenzylidenacetyl-acetons mittels Eisenvitriol und Ammoniak.

Zur Ausführung dieser Reduktion wurden 10 gr. o-Nitrobenzylidenacetylaceton mit 25 gr. Eisenvitriol und 75 ccm. concentrirten Ammoniak erst 2 Stunden in der Kälte stehen gelassen, dann noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die dunkelbraungrüne Flüssigkeit riecht neben Ammoniak ziemlich heftig nach Indigoküpe. In dieselbe wurde nun ein starker Dampfstrom eingeleitet und so die mit Wasserdampf flüchtigen Produkte übergetrieben. Die übergehende Flüssigkeit ist milchig trübe, ausserdem schwimmen in derselben gelbe Öltropfen, die intensiv nach einem Gemenge von Chinolin und Pyridin riechen. Zur Reinigung wurde die milchige Flüssigkeit mit Äther extrahirt und hierauf der grösste Theil desselben verdampft; es scheidet sich wieder das Öl ab, welches aber nach 2 tägigen Stehen zu farblosen perlmutterglänzenden Schuppen erstarrt war. Sowohl der niedere Schmelzpunkt von 37—38°, wie der Geruch nach Indigoküpe, ebenso die Fähigkeit des Körpers ammoniakalische Silberlösung, sowie Fehling'sche Lösung sehr energisch zu reduciren, liessen keinen Zweifel aufkommen, dass der Körper identisch mit dem o-Amidobenzaldehyd sei. Es war also thatsächlich Reduktion des o-Nitrobenzylidenacetylacetons eingetreten, gleichzeitig aber Spaltung in seine beiden Componenten unter Wasseraufnahme:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NO_2 \\ CH = C < \end{matrix} \begin{matrix} CO \cdot CH_3 \\ CO \cdot CH_3 \end{matrix} + 3\,H_2 -$$

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 \\ CHO \end{matrix} + CH_2 < \begin{matrix} CO \cdot CH_3 \\ CO \cdot CH_3 \end{matrix} + H_2O$$

Das überschlüssige Ammoniak scheint gleichzeitig auf das gebildete Acetylaceton einzuwirken, möglicherweise unter Bildung eines Pyrrolderivates, denn einerseits roch die bereits ausgeätherte Flüssigkeit intensiv darnach, andererseits gaben die dem o-Amidobenzaldehyd anhaftenden Öltropfen, die nicht erstarren wollten, die bekannte Pyrrolreaktion mit dem mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn. Möglicherweise geht die Bildung des Pyrrolderivates nach folgender Gleichung vor sich:

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \\ | \\ CH_3 \cdot CO \end{matrix} \quad \begin{matrix} CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \\ CO \cdot CH_3 \end{matrix} =$$

$$\underset{NH_3}{}$$

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH - CH \cdot CO \cdot CH_3$$

$$CH_3 \cdot C \quad C \cdot CH_3 \quad + 2\,H_2O$$

$$\underset{NH}{}$$

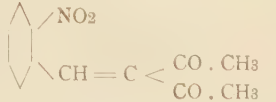
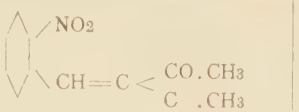
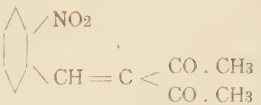
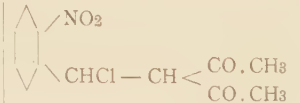
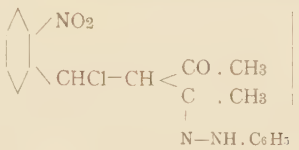
Reduction des o-Nitrobenzylidenacetylacetons mit Schwefelammonium.

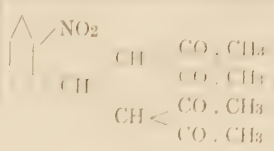
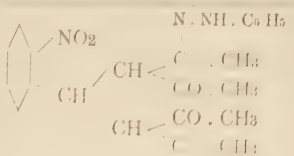
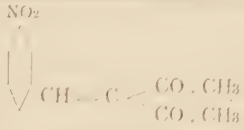
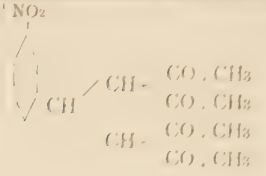
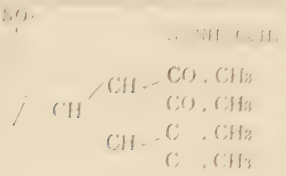
Die Reduktion mit Schwefelammonium, die sehr schlechte Ausbeuten und vollkommen harzige Produkte lieferte, wurde derart vorgenommen, dass o-Nitrobenzylidenacetylaceton in wenig Alkohol gelöst und nun so lange concentrirtes wässriges Ammoniak zugesetzt wurde, bis die Flüssigkeit unter Abscheidung des o-Nitrobenzylidenacetylacetons sich zu trüben begann; hierauf wurde am Wasserbad erwärmt und gleichzeitig Schwefelwasserstoff eingeleitet. Während des Einleitens, das so lange fortgesetzt wurde bis die Flüssigkeit nach Schwefelwasserstoff roch, schied sich ein schwarzbraunes Öl ab. Dasselbe wurde von der Flüssigkeit getrennt und erstarrte dann vollkommen zu einem schwarzen Harzkuchen. Versuche denselben durch die verschiedenartigsten Lösungsmittel in irgend eine fassbare Form zu bringen schlugen fehl. Auch wiederholtes Lösen in concentrirter Salzsäure und nachheriges Fällen mit Natronlauge, ergab kein besseres Resultat.

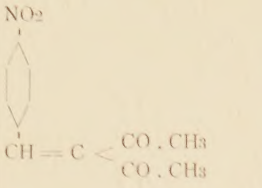
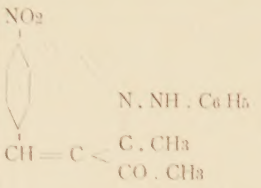
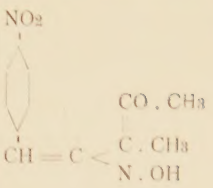
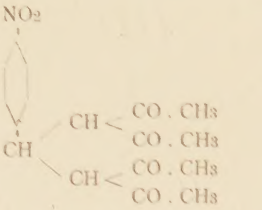
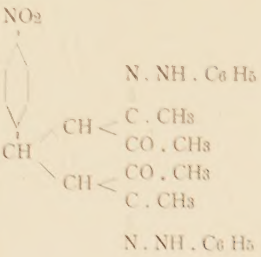
Die vom Öl getrennte Flüssigkeit roch ebenso, wie bei der Reduktion mit Eisenvitriol und Ammoniak, intensiv nach Indigoküpe; es scheint also auch bei dieser Reduktion gleichzeitig ein Theil des o-Nitrobenzylidenacetylacetons in o-Amidobenzaldehyd und Acetylaceton gespalten zu werden.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass die verschiedensten Versuche unternommen wurden, um an die ungesättigten Condensationsprodukte Brom anzulagern, dass es aber auf keine Weise gelang Dibromide derselben darzustellen.

Übersicht der neu dargestellten Körper:

Name	Formel	Hydrazon	Oxim
o-Nitrobenzyliden-acetylaceton			
	Schp: 72 — 73°	46 — 48°	85 — 86°
o-Nitrobenzyliden-acetylacetonchlor-hydrat			
	Schp: 247°	193°	

Name	Formel	Hydrazon	Oxim
o-Nitrobenzyliden-diacetylaceton	 Schp. 155°	 75 — 76°	
m-Nitrobenzyliden-acetylaceton	 Schmp. 97 — 98°		
m-Nitrobenzyliden-diacetylaceton	 Schp. 189 — 191°	 198— 110°	

Name	Formel	Hydrazon	Oxim
p-Nitrobenzyliden-acetylaceton	 Schp. 87 — 88°	 143 — 145°	 146 — 148°
p-Nitrobenzyliden-diacetylaceton	 Schp. 172 — 174°	 222 — 224°	